

Modified aminoplasts, method for their preparation and their application.**Publication number:** EP0068162**Publication date:** 1983-01-05**Inventor:** DORRIES PETER; GOTZE THOMAS; PIESCH STEFFEN DR; SCHON MANFRED DR; WULFF GUNTHER; HINTERMEIER KARL DR**Applicant:** CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG (DE)**Classification:****- international:** C08L61/20; C08L61/32; D21H17/51; D21H17/53;
C08L61/00; D21H17/00; (IPC1-7): C08L61/32;
C08J3/16; C08L61/20; C08L67/00; D21H3/48**- European:** C08L61/20; C08L61/32; D21H17/51; D21H17/53**Application number:** EP19820104805 19820602**Priority number(s):** DE19813125615 19810630**Also published as:**

- US4535031 (A1)
- ES8307851 (A)
- EP0068162 (A3)
- DE3125615 (A1)
- EP0068162 (B1)

[more >>](#)**Cited documents:**

- EP0004053
- AT180407B
- CH578934
- US3394093

[Report a data error here](#)

Abstract not available for EP0068162

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 068 162
A2

⑯

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 82104805.5

㉑ Int. Cl.³: **C 08 L 61/32, C 08 L 61/20,**
C 08 L 67/00, C 08 J 3/16,
D 21 H 3/48

㉒ Anmeldetag: 02.06.82

㉓ Priorität: 30.06.81 DE 3125615

㉔ Anmelder: **CASSELLA Aktiengesellschaft, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.01.83
Patentblatt 83/1

㉖ Erfinder: **Dörries, Peter, Hansa-Allee 80, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**
Erfinder: **Götze, Thomas, Hasenpfad 20, D-6232 Neuenhain (DE)**
Erfinder: **Plesch, Steffen, Dr., An der Heide 32, D-6370 Oberursel (DE)**
Erfinder: **Schön, Manfred, Dr., Saalburgring 5, D-6054 Rodgau 2 (DE)**
Erfinder: **Wulff, Günther, Rodelberg 34, D-2071 Hoisdorf (DE)**
Erfinder: **Hintermeler, Karl, Dr., Hünfelder Strasse 18, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

㉗ Benannte Vertragsstaaten: AT BE DE FR GB IT NL SE

㉘ Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

㉙ Modifizierter Aminoplast, seine Herstellung und seine Verwendung.

㉚ Modifizierter Aminoplast, bestehend aus 60 bis 99,5 Gew.-% eines zu maximal 10% methylverätherten Aminoplasten, 0 bis 20% bekannten Modifizierungsmitteln und 0,5 bis 40 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Modifizierungsmittels, bestehend aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polyesters, hergestellt aus gesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und gegebenenfalls freien Di- oder Polyoxylen in einem solchen Verhältnis, daß, bezogen auf 1 Mol gegebenenfalls veresteter Carboxylgruppen, der Mischung 0,8 bis 4,5 Mole gegebenenfalls veresterte alkoholische -OH-Gruppen vorliegen.

Der neue polyestermodifizierte Aminoplast dient vornehmlich zur Herstellung von beschichteten Werkstoffen und Schichtstoffen mit hohem Oberflächenglanz.

EP 0 068 162 A2

Ref. 3217
Dr. Va/St

1 Modifizierter Aminoplast, seine Herstellung und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft einen modifizierten Aminoplasten, der
5 sich insbesondere zum Tränken von Papier- bzw. Gewebehahnen
bei der Herstellung von beschichteten Holzwerkstoffen oder
Schichtstoffen eignet. Die Erfindung betrifft ferner ein Ver-
fahren zur Herstellung des modifizierten Aminoplasten sowie
seine Verwendung zur Herstellung beschichteter Holzwerkstoffe
10 oder Schichtstoffe.

Aminoplaste sind harzartige Produkte und deren Lösungen,
die durch Kondensation von Amino- oder Iminogruppen enthal-
tenden Verbindungen, den sogenannten Aminoplastbildnern,
15 und Carbonylverbindungen und ggf. einem niederen Alkanol
entstehen.

Beispiele für bekannte Aminoplastbildner sind Melamin, Harn-
stoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid und Aceto- oder Benzo-
20 guanamin.

Carbonylverbindungen, die sich bekanntlich für die Umsetzung
mit den Aminoplastbildnern eignen, sind aliphatische oder
25 aromatische Aldehyde und Ketone wie z.B. Formaldehyd, Acet-
aldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutylaldehyd,
Benzaldehyd, Aceton und Methylethyleketon.

30 Auch Mischungen verschiedener Aminoplastbildner und verschie-
dener Carbonylverbindungen können zur Herstellung von Amino-
plasten eingesetzt werden.

35 Besonders vorteilhafte und daher häufig eingesetzte Amino-
plastbildner sind Harnstoff und Melamin; besonders häufig
eingesetzte Carbonylverbindung ist der Formaldehyd.

Niedere Alkanole, die bei der Umsetzung von Aminoplastbild-
nern und den Carbonylverbindungen zugegen sein können,

1 sind solche mit 1 bis 6 C-Atomen; für die Herstellung sogenannter Tränkharze für die Oberflächenveredelung von z.B. Holzwerkstoffen oder Schichtpreßstoffen werden die niederen Vertreter dieser Gruppe, Ethanol und insbesondere Methanol
5 bevorzugt.

Die Reaktion zwischen den Aminoplastbildnern, den Carbonylverbindungen und gegebenenfalls dem Alkanol wird dabei nur soweit durchgeführt, daß die Produkte noch löslich und schmelzbar bleiben. Sobald dieser Zustand erreicht ist, wird
10 die Kondensation abgebrochen, z.B. durch Abkühlen und Einstellen eines schwach alkalischen pH-Wertes der Reaktionsmischung. Die so hergestellten, nicht auskondensierten Aminoplaste (auch Aminoplastvorkondensate genannt) werden in Form ihrer wässrigen Lösungen, insbesondere als Tränkharze, für die
15 Schichtpreßstoff-Industrie und zur Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen benutzt.

Bei der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen wird auf
20 Holzfaser- oder Holzspanplatten eine Dekor- bzw. Schutzschicht dadurch aufgebracht, daß dekorative Papier- bzw. Gewebebahnen mit geeigneten Aminoplasten, vorzugsweise Melaminharzen, getränkt und mit einem bestimmten Restfeuchtegehalt auf die Platten des Holzwerkstoffs durch Thermohärtung auflaminiert
25 werden. Der Preßdruck kann dabei etwa 10 bis 100 bar (1 bar = 10^5 Pa = 1 kg/cm²) und die Temperatur etwa 120 bis 180°C betragen. Während des Preßvorgangs härtet der Aminoplast aus und verbindet die Papier- bzw. Gewebebahn mit der Platte des Holzwerkstoffs. In ähnlicher Weise lassen sich Schichtstoffe
30 mit dekorativer bzw. schützender Oberfläche herstellen. Hierbei wird die aminoplastharzgetränkten Dekorbahn auf mehrere Lagen phenolharzimprägnierter Kraftpapiere durch Thermo-härtung aufgepreßt. Die Preßdrücke liegen hierbei im Bereich von ca. 50 bis 150 bar, während die Preßtemperaturen wie bei
35 der dekorativen Beschichtung von Holzwerkstoffen etwa 120 bis 180°C betragen. Zur Erhöhung der Kratz- und Abriebfestigkeit wird vor dem Verpressen auf die Dekorbahn ein aminoplastharzgetränktes, transparentes sogenanntes Overlay-Papier aufgelegt. Zwischen Dekorbahn und Kern kommt manchmal noch ein

- 1 Barrierekarton und auf der Rückseite ein Gegenzugkarton zur Anwendung. Für die Tränkung der Overlay- und der Dekorbahn kommen vorzugsweise Melamin-Formaldehyd-Harze zur Anwendung. Auch bei der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen können
- 5 Overlay- und Barrierekartone zur Anwendung kommen.

Das Pressen kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Üblich sind z.B. der Einsatz von Mehretagenpressen, wobei die Pressung bei 120 bis 160°C im Verlauf von ca. 5 bis 10 Minuten erfolgt und vor der Entnahme der Platten auf Temperaturen von 10 70 bis 100°C zurückgekühlt wird. Mit diesem Verfahren lassen sich auch unter Einsatz bekannter Harze bereits Oberflächen mit höchstem Glanzgrad herstellen. Nachteilig ist die lange Aufheiz- und Rückkühlungsdauer, die zu langen Preßzyklen führt und das Verfahren verteuert. Beim sogenannten Kurztaktverfahren wird jeweils nur eine Etage gepreßt. Die Pressung erfolgt hierbei bei 120 bis 160°C im Verlauf von nur 30 bis 15 120 Sekunden, und das Produkt wird ohne Rückkühlung der Presse entnommen. Der Preßzyklus ist hierbei zwar kurz und kostengünstig, jedoch war es bisher unter Einsatz bekannter Harze 20 nicht möglich, den gleichen hohen Oberflächenglanz zu erzeugen wie beim Mehretagenprozeß mit Rückkühlung.

Ein besonders gravierender Nachteil des ansonsten anwendungs- 25 technisch und ökonomisch sehr vorteilhaften "Kurztaktverfahrens" ist, daß damit unter Verwendung bekannter Tränkharze höchste Glanzgrade der Oberflächen nicht zu erzielen sind. Solche hochglänzenden Oberflächen konnten bisher nur in Mehretagenpressen unter Rückkühlung erzielt werden.

30 Ein neues Produktionsverfahren ist die kontinuierliche Herstellung sogenannter Melamin-Endloslamine auf Doppelbandpressen. Hierbei wird die Dekorbahn zwischen zwei Stahlbändern unter Druck- (10 bis 30 bar) und Temperaturreinwirkung 35 (130 bis 170°C) auf ein geeignetes Trägermaterial, wie z.B. Vulkanfaser, oder sogenannte Möbelpergamente, aufgepreßt.

Bei dieser Verarbeitung der Aminoplaste erfolgt ein Übergang der löslichen und schmelzbaren Aminoplastvorkondensate

1 in unschmelzbare und unlösliche Produkte. Bei dieser Aushärtung tritt eine Vernetzung ein. Die Geschwindigkeit dieser Vernetzungsreaktion ist jedoch auch bei den erhöhten Verarbeitungstemperaturen für anwendungstechnische Prozesse in
5 der Regel zu gering und muß daher durch Zusätze von sogenannten Härtern beschleunigt werden. Insbesondere ist die Durchführung des Kurztaktprozesses nur in Gegenwart wirksamer Härter in Mengen von etwa 0,05 bis 1 % möglich. Als Härter werden sauer reagierende und/oder säureabspaltende Verbindungen verwendet. Derartige Härter sind beispielsweise Ammonium- oder Aminsalze wie z.B. Ammoniumchlorid, Ammoniumrhodanid, Ethanolaminhydrochlorid oder starke organische Säuren wie z.B. p-Toluolsulfonsäure. Bei der Verwendung freier Säuren oder stark sauer reagierender Salze ergeben sich
15 für das Aminoplastharz relativ geringe Topfzeiten, wodurch die Verarbeitung beeinträchtigt wird.

Die vernetzten Aminoplaste bilden je nach der Art und Weise, in der die Aushärtung vorgenommen wird, harte bis sehr harte, glänzende bis hochglänzende und chemikalien- und hitzebeständige Oberflächen. Beschichtete Holzwerkstoffe und Schichtstoffe zeichnen sich daher durch ihre guten chemischen und physikalischen Eigenschaften aus. Die zum Tränken der für die Dekor- bzw. Schutzschicht vorgesehenen Papier- bzw. Gewebbahnen benutzten, nicht elastifizierten Aminoplaste besitzen jedoch im ausgehärteten Zustand nur eine geringe Elastizität, weshalb mit diesen Harzen hergestellte Oberflächen zur Rißbildung neigen.

30 Bei der Verarbeitung der Aminoplastharze nach den oben beschriebenen Verfahren kommt es jedoch nicht allein auf die Eigenschaften des Produkts an, sondern das Aminoplastharz muß auch in Gegenwart eines Härters bei Raumtemperatur eine ausreichende Haltbarkeit aufweisen, soll jedoch bei erhöhter
35 Temperatur möglichst rasch aushärten, es soll eine gute Toleranz gegen Überhärtung aufweisen, auch nach dem oben genannten Kurztaktverfahren hochglänzende Oberflächen liefern, es darf bei der Verarbeitung nicht "stauben", nicht an den

- 1 Preßblechen kleben und keine Beschläge auf den Preßblechen abscheiden.

Ein gutes Aminoplastharz sollte nach Möglichkeit eine Kombination aller genannten Eigenschaften aufweisen und qualitativ hochwertige Verarbeitungsergebnisse ergeben. Die Forderungen an Aminoplastharze sind daher überaus vielfältig und durch unmodifizierte Harze nicht zu erfüllen. So hat es z.B. nicht an Versuchen gefehlt, die mangelnde Elastizität der Aminoplast-Dekorschicht durch Modifizierung, d.h. durch Zusätze zu den Tränkharzen, zu beseitigen oder zu verringern. Insbesondere wurden als Zusätze Polyalkohole, Sorbit und Zucker sowie aromatische Sulfonamide empfohlen. Beim Zusatz von Polyalkoholen oder Zuckern wird jedoch die Wasserfestigkeit der ausgehärteten Harze ungenügend, wenn die Elastizität ausreichend sein soll. Sulfonamide allein reichen zur Erzielung einer guten Elastizität nicht aus.

Bei einem Zusatz von Caprolactam als Modifizierungsmittel zur Erhöhung der Elastizität der fertigen Oberflächen können den Tränkharzen verhältnismäßig hohe Härtermengen zugefügt werden und dabei trotzdem eine hinreichend lange Gebrauchsduer vor der Verwendung erzielt werden. Unbefriedigend ist jedoch die nicht sehr gute Elastizitätsreserve, die verminderte Wasserfestigkeit und ein ungleichmäßiger Glanz der damit hergestellten Oberflächen.

Es ist bekannt (DE-OS 21 49 970), daß die Rißbildung in der Oberfläche von Holzwerkstoffen und Schichtpreßstoffen beseitigt, d.h. ihre Elastizität erhöht werden kann, wenn die für die Dekor- bzw. Schutzschicht vorgesehenen Papier- bzw. Gewebebahnen mit einem mit Methylen-bis-formamid modifizierten Aminoplastharz getränkt und anschließend in an sich bekannter Weise auf Holzwerkstoffplatten auflaminert oder zu einem Schichtpreßstoff verarbeitet werden. Auch bei der Verwendung methylenbisformamidmodifizierter Aminoplastharze als sogenannte Kurztaktharze, d.h. solcher Tränkharze, die sich für den Zusatz großer Härtermengen oder härtungsbeschleunigender

- 1 Zusätze und damit für die besonders rasche Aushärtung bzw.
Verarbeitung eignen, erfolgt die Ausbildung eines gleichmäßi-
geren Glanzes der vergüteten Oberflächen. In der Praxis hat
sich jedoch gezeigt, daß bei einer längeren Lagerung methy-
5 lenbisformamidmodifizierter Aminoplastharze ihre anwendungs-
technischen Vorteile, insbesondere die Rißbeständigkeit, teil-
weise wieder verlorengehen.

Auf dem Gebiet der wäßrigen Lacke zur Herstellung schützender
10 Lackschichten, insbesondere auf Metallteilen wie z.B. Auto-
karosserien und dergleichen, durch das sogenannte electro
coating Verfahren sind wäßrige Systeme bekannt (Vergl. z.B.
"Lacke und Lösemittel" (1979), Verlag Chemie, Weinheim,
New York, Seiten 35 und 36 rechte Spalte; A. Bachmann und
15 T. Bertz, "Aminoplaste", VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-
industrie; US-PS 3,102,868 sowie ein entsprechender Hinweis
in DE-OS 26 27 926), die überwiegend aus wasserlöslichen
Polyestern bestehen und als Vernetzer eine Beimischung von
20 Aminoplastharzen enthalten. Überzüge aus diesen Lacken werden
durch Strahlungshitze ausgehärtet und eignen sich nicht zur
Aushärtung in geheizten Pressen und somit nicht für die Her-
stellung von beschichteten Holzwerkstoffen und Schichtpreß-
stoffen.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft nun einen modifizierten
Aminoplast, der die oben genannten, an Tränkharze zur Her-
stellung von dekorativ beschichteten Holzwerkstoffen und
30 Schichtpreßstoffen gestellten Forderungen in hohem Maß er-
füllt und somit eine Kombination technisch wertvoller Eigen-
schaften aufweist, die ihm, gegenüber bisher bekannten Amino-
plasten, erhebliche Vorteile verleiht. Insbesondere ist es
unter Verwendung des erfundungsgemäßen Aminoplasten möglich,
35 bei der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen auch nach
dem Kurztaktverfahren rißbeständige, harte Oberflächen mit
hervorragenden Glanzeigenschaften, wie sie bisher nur in Mehr-
etagenpressen unter Rückkühlung erzielt werden konnten, her-
zustellen.

- 1 Der erfindungsgemäße modifizierte Aminoplast besteht aus 60 bis 99,5 Gew.% eines zu maximal 10 % verätherten Aminoplasten, 0 bis 20 % bekannten Modifizierungsmitteln und 0,5 bis 40 Gew.% eines Modifizierungsmittels, bestehend aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polyesters, hergestellt aus gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und gegebenenfalls freien Di- oder Polyolen in einem solchen Verhältnis, daß, bezogen auf 1 Mol gegebenenfalls veresterter Carboxylgruppen, der Mischung bis zu 4,5 Mole gegebenenfalls veresterte alkoholische -OH-Gruppen vorliegen, wobei der im Modifizierungsmittel enthaltene Polyester eine Säurezahl von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 120, hat. Bevorzugt sind solche erfindungsgemäße modifizierte Aminoplaste, die 2,5 bis 15 Gew.% des erfindungsgemäß einzusetzenden Modifizierungsmittels enthalten.

Der erfindungsgemäße modifizierte Aminoplast setzt sich somit zusammen aus einem unmodifizierten oder auch in herkömmlicher Weise durch bekannte Modifizierungsmittel vormodifizierten Aminoplastvorkondensat, welches in den folgenden Ausführungen als Grundharz bezeichnet werden soll, und dem erfindungsgemäß einzusetzenden Modifizierungsmittel. Er enthält mindestens 60 Gew.% Aminoplastvorkondensat, und die Summe der Modifizierungsmittel beträgt 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge von Aminoplastvorkondensat und Modifizierungsmittel. Als Grundharze kommen im Prinzip alle bekannten Aminoplastvorkondensate, sofern sie als Tränkarze verwendet werden können, in Betracht. Brauchbar sind grundsätzlich alle wasserlöslichen Aminoplastvorkondensate, deren wässrige Lösung eine nicht zu hohe Viskosität aufweist und die durch Hitze ausgehärtet werden können. Wie bereits oben beschrieben, stellen derartige Aminoplastharze Kondensationsprodukte aus bekannten Aminoplastbildnern mit Carbonylkomponenten, in der Regel Formaldehyd, dar, die, sofern die Kondensation in Gegenwart von Alkanolen, vorzugsweise Methanol, durchgeführt wurde, auch noch bis zu 10 % anveräthert sein können, vorzugsweise jedoch unveräthert sind, und die höchstens so weit vorkondensiert worden sind, daß sie noch eine ausreichende Löslichkeit

1 in Wasser besitzen und vor dem endgültigen Auskondensieren
durch Hitze eine Schmelzphase durchlaufen. Aminoplastharze,
die diese Bedingungen erfüllen, sind in großer Zahl bekannt
und werden in weitem Umfang als Tränkharze eingesetzt. Beson-
5 ders vorteilhaft als Grundharze für die erfindungsgemäßen
modifizierten Aminoplaste sind solche mit einem Molverhältnis
Aminoplast : Formaldehyd von 1 : 1,3 bis 1 : 3, vorzugsweise
1 : 1,5 bis 1 : 2,5. Den bevorzugten Grundharzen zugrundelie-
gende Aminoplastbildner sind in der Regel Melamin, Harnstoff
10 und Benzoguanamin, insbesondere Melamin und Harnstoff oder
Kombinationen aus Melamin und Harnstoff. Die bevorzugten
Grundharze stellen somit Melamin- und/oder Harnstoff- und/
oder Benzoguanamin-Formaldehyd-Vorkondensate, insbesondere
Melamin- und/oder Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensate, dar.

15

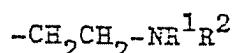
Für besonders hochwertige erfindungsgemäße Harze werden reine
Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate als Grundharze bevorzugt,
d.h. solche, die ausschließlich auf Melamin als Aminoplast-
bildner basieren. Die Grundharze können auch vormodifiziert
20 sein, wobei als Vormodifizierungsmittel bekannte Verbindungen
wie beispielsweise Alkanole mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2,
C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethylenglykol, Ethylendi-
glykol, Pentaerythrit, Zucker, Sorbit, Carbamate, wie z.B.
Methylcarbamat, Methoxyethylcarbamat, Amidosulfosäure und
25 deren Salze, aromatische Sulfonsäureamide, Caprolactam und/
oder Methylen-bis-Formamid in Betracht kommen.

Besonders empfehlenswert sind solche Grundharze, die nur sehr
geringfügig oder gar nicht veräthert sind. Sehr vorteilhaft
30 sind auch Grundharze, die, bezogen auf Festkörper, 0,2 bis 1,0
Gew.% eines Amins der Formel I



35 worin R¹ und R² gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis
4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, und R³ 2-(2-Hydroxyethoxy)-
ethyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), vorzugsweise

- 1 2-Hydroxyethyl oder 2,3-Dihydroxypropyl, oder einen Rest der Formel



- 5 bedeuten, enthalten.

Das Amin kann bereits während der Kondensation anwesend sein, oder es kann dem Vorkondensat nachträglich zugesetzt werden.

- 10 Demgemäß kann es ganz oder teilweise in Form seiner Reaktionsprodukte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt vorliegen. Selbstverständlich kann das Amin oder eine Teilmenge des Amins auch gemeinsam mit dem als Modifizierungsmittel zugesetzten Polyester in das erfindungsgemäße modifizierte Aminoplastharz eingebracht werden. Bei der Herstellung der Grundharze wird wie üblich die Kondensation nur so weit geführt, daß die Harze noch löslich und schmelzbar bleiben. Dabei wird in der Regel bis zu einer begrenzten Wasserverdünnbarkeit kondensiert. Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplaste eingesetzten Grundharze werden in der Regel bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 0,7 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 1,0 bis 1 : 2,5, kondensiert.

- 25 In manchen Fällen, z.B. bei Zusatz von größeren Mengen von Salzen der Amidosulfosäure, können die erhaltenen Harze auch unbeschränkt wasserlöslich sein. Zur Bestimmung der Wasserverdünnbarkeit wird eine Probe des Harzes mit Wasser bei 20°C titriert. Zum Beispiel besagt die Angabe "Wasserverdünnbarkeit 1 : X", daß 1 ml Harz bei 20°C X ml Wasser aufnehmen kann, ohne daß eine Trübung auftritt. Hinweise auf die Durchführung der Kondensation bei der Aminoplastherstellung sind z.B. enthalten in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1. Auflage, Vol. 1 (1947), 756 - 759; Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band XIV/2 "Makromolekulare Stoffe", Teil 2, (1963); Georg Thieme Verlag Stuttgart, insbesondere Seiten 346 bis 357 (Harnstoffkondensate), Seiten 357 - 371 (Melaminkondensate), Seiten 382 - 388 (Kondensationsprodukte von Dicyandiamiden und Guanidin); John F. Blais "Amino Resins",

1 Reinhold Publishing Corp., New York (1959), Seiten 26 - 53;
C.P. Vale "Aminoplastics", Cleaver Hume Press Ltd., London
(1950), Seiten 12 - 87; Ullmanns Enzyklopädie der technischen
Chemie, 4. Auflage, Band 7 (1973), Seiten 403 bis 414.

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen modifizierten Amino-
plastharze kann das erfindungsgemäß einzusetzende Modifizier-
ungsmittel dem Grundharz-Ansatz vor oder während der Konden-
sation zugesetzt werden, wie es auch mit anderen bekannten
10 Modifizierungsmitteln gehandhabt wird. Als besonders zweck-
mäßig und vorteilhaft hat es sich jedoch erwiesen, das er-
findungsgemäß einzusetzende Modifizierungsmittel dem Grund-
harz nach dessen Herstellung in der für den jeweiligen Ein-
satzzweck optimalen Menge von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf
15 Festkörper, zuzumischen.

Das in den erfindungsgemäßen modifizierten Aminoplasten ent-
haltene erfindungsgemäße Modifizierungsmittel besteht aus
einem wasserlöslichen Polyester oder einer Mischung eines
20 wasserlöslichen Polyesters mit den bei seiner Herstellung
eingesetzten Diolen und Polyolen. In solchen Mischungen kön-
nen bis zu 50 Gew.% freie Diole bzw. Polyole enthalten sein.
Vorzugsweise enthalten solche Mischungen jedoch nur bis zu
10 Gew.% Diole und Polyole. Die Säurezahlen solcher Mischungen
25 sind aufgrund des Diol- bzw. Polyolgehalts gegenüber der
Säurezahl der reinen Polyester erniedrigt und zwar entspre-
chend dem Anteil des Polyesters in der Mischung. So wird
beispielsweise für eine Mischung enthaltend X % eines Poly-
esters mit der Säurezahl n die Säurezahl m der Mischung
30 $m = X \cdot \frac{n}{100} .$

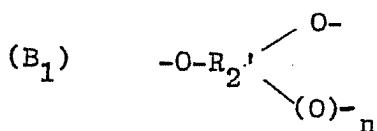
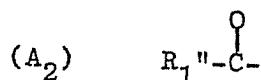
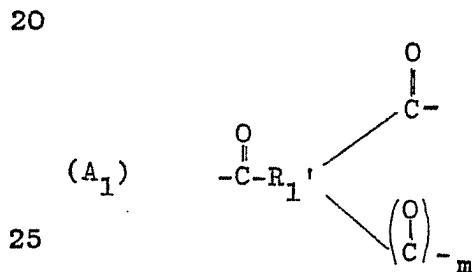
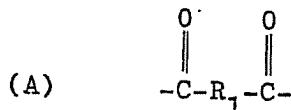
Die Untergrenze der Säurezahl verschiebt sich daher für Mi-
schungen, die als Modifizierungsmittel in erfindungsgemäßen
modifizierten Aminoplasten enthalten sind, auf 15, vorzugs-
weise 30, entsprechend einem minimalen Polyesteranteil in der
35 Mischung von 50 Gew.%.

Wasserlösliche Polyester mit Säurezahlen zwischen 30 und 150
sind bereits bekannt und in vielen Varianten bezüglich der darin

- 1 einkondensierten monomeren Bestandteile beschrieben worden.
 Im Prinzip können alle bekannten wasserlöslichen Polyester,
 die eine Säurezahl im angegebenen Bereich aufweisen, und die
 dann, sofern gängige Ausgangskomponenten kondensiert worden
 5 sind, ein Molekulargewicht von 300 bis 1500 aufweisen, als
 Modifizierungsmittel in den erfindungsgemäßen Aminoplastharzen
 eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von reinen Polyestern
 10 oder von solchen mit einem nur geringen Gehalt an freien
 Diolen oder Polyolen unter 2 Gew.%.

Bevorzugt als Modifizierungsmittel sind Polyester und deren
 Mischungen mit Diolen und/oder Polyolen, die aufgebaut sind
 15 aus Resten der folgenden Formeln:



wobei bedeuten

35

R₁ : einen divalenten gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest,

- 1 m : die Zahl 1 oder 2, vorzugsweise 1,
 R_1' : einen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, der bei $m = 1$ trivalent und bei $m = 2$ tetravalent ist,
- 5 R_1'' : einen einwertigten gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest,
- R_2 : einen divalenten Rest, der sich im statistischen Mittel aus 40 bis 100 Mol% der Reste $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ und/ oder $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_2$, 0 bis 50 Mol% aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Resten und, in speziellen Fällen, 0 bis 20 Mol% von Resten der Formel $-CH_2-CH_2-(O-C_2H_4)_p-$ mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 bis 2000 zusammensetzt,
- 10 15 n : eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 oder 2,
 R_2' : einen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, der bei $n = 1$ trivalent, bei $n = 2$ tetravalent und bei $n = 3$ pentavalent ist.
- 20 In den erfindungsgemäß als Modifizierungsmittel einzusetzenden Polyestern sind die Reste R_1 , R_1' , R_1'' , R_2 und R_2' nicht auf je eine einzige Bedeutung beschränkt, sondern sie können im Rahmen ihrer Definition mehrere Bedeutungen haben.
- 25 Die in den Polyestern enthaltenen Baugruppen (A) sind auf einkondensierte Dicarbonsäuren, die Baugruppen (A_1) auf einkondensierte Tri- oder Polycarbonsäuren, die Bausteine (A_2) auf einkondensierte Monocarbonsäuren zurückzuführen. Einkondensierte Monocarbonsäuren stellen naturgemäß stets Endgruppen dar und 30 können dazu dienen, besondere Eigenschaften, wie beispielsweise erhöhte Elastizität und Wasserfestigkeit der ausgehärteten erfindungsgemäßen Aminoplastharze herbeizuführen. Tri- oder Polycarbonsäuren liefern in der Mitte der Polyesterkette freie Carboxylgruppen oder führen zu Verzweigungen der Polyesterkette.

Baugruppen der Formel (B) sind auf einkondensierte Diole, Baugruppen der Formel (B_1) auf einkondensierte Tri- oder Polyole

1 zurückzuführen. Baugruppen der Formel (B_1) liefern in der Mitte
der Polyesterkette freie Hydroxylgruppen oder führen eben-
falls zu Verzweigungen des Polyester-Moleküls.

Die Polyester enthalten in der Regel bezogen auf 100 Mol% der
5 Reste $(A + A_1 + A_2)$ 80 bis 180, vorzugsweise 90 bis 120, Mol%
Reste $(B + B_1)$ und bezogen auf 100 Mol% der zur Herstellung
des Polyesters benutzten Di- und Polycarbonsäuren 15 bis 60,
vorzugsweise 25 bis 50, insbesondere 30 - 40, Mol% -COOM-Grup-
pen, wobei M Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation ist.

10

Der Zusammenhang zwischen Säurezahlen und dem Carboxylgruppen-
Anteil im Polyester ist bekannt und hängt auch von den Mol-
gewichten bzw. Äquivalenzgewichten der Polyester-Bausteine
ab. Als Faustregel für die erfindungsgemäß einzusetzenden
15 Polyester kann gelten, daß eine Säurezahl von 30 etwa 16 Mol%
-COOM-Gruppen, eine Säurezahl von 150 etwa 60 Mol% -COOM-
Gruppen, der Säurezahl-Bereich von 60 bis 120 einem Bereich
der -COOM-Gruppen von 25 bis 50 Mol% und Säurezahlen um 90
20 ca. 35 bis 40 Mol% -COOM-Gruppen entsprechen.

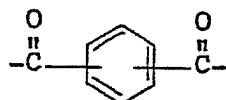
Diese Merkmale können in bekannter Weise leicht durch die
Wahl des gewünschten Mengenverhältnisses von Säure- und Al-
kohol-Komponenten bzw. durch Überwachung des Fortschritts
25 der Veresterungsreaktion und Abbruch bei Erreichen der ge-
wünschten Säurezahl herbeigeführt werden.

Selbstverständlich ist es möglich, Polyester erfindungsgemäß
als Modifizierungsmittel einzusetzen, die frei sind von Bau-
30 gruppen der Formeln (A_1) und (A_2) . Im Hinblick auf die gleich-
mäßige Verteilung der Carboxylgruppen in der Polyesterkette
enthalten die in den erfindungsgemäßen modifizierten Amino-
plasten enthaltenen Polyester, bezogen auf 100 Mol% der aus
Säurekomponenten stammenden Reste $(A + A_1 + A_2)$, normalerweise
35 bis zu 40, vorzugsweise 20 bis 30, Mol% mehr als zweiseitige
Reste (A_1) und, bezogen auf 100 Mol% der Reste $(A + A_1 + A_2)$,
maximal 10 Mol% aus Monocarbonsäuren stammende einwertige
Reste (A_2) .

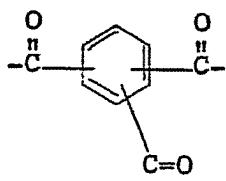
- 1 Es ist auch möglich, Polyester erfindungsgemäß einzusetzen, die keine Baugruppen der Formel (B_1) enthalten. Wünscht man jedoch solche verzweigenden Elemente, so enthalten die Polyester in der Regel, bezogen auf 100 Mol% der aus Alkoholkomponenten
 5 stammenden Reste ($B + B_1$), bis zu 50, vorzugsweise 20 bis 35, Mol% der mehr als zweiseitigen Reste (B_1).

Die Zusammensetzung der Komponenten ($A + A_1 + A_2$) lässt sich in an sich bekannter Weise durch die Auswahl der Säurekomponenten
 10 nach Art und Menge, die der Komponenten ($B + B_1$) durch Auswahl der Alkoholkomponente festlegen.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn der im Modifizierungsmit-
 tel enthaltene Polyester, bezogen auf 100 Mol% der Reste
 15 ($A + A_1 + A_2$) mindestens 40 Mol% der Reste der Formel

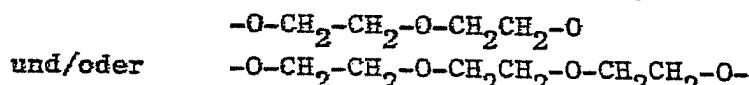


enthält. Ferner ist es vorteilhaft, wenn mehr als zweiseitige
 20 Säurereste (A_1) solche der Formel



25 sind, wie sie z.B. durch Einsatz von Trimellithsäure bei der Polyester-Herstellung eingeführt werden.

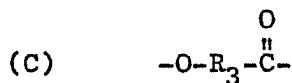
Es ist sehr vorteilhaft, wenn von den Resten ($B + B_1$) 40 bis
 30 100 Mol%, vorzugsweise 60 bis 100 Mol%, Reste der Formeln



vorhanden sind.

35 Ein Anteil von bis zu 20 Mol%, vorzugsweise 5 bis 10 Mol%

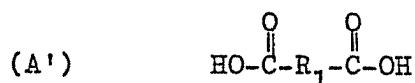
1 der Reste (A) und (B) kann durch einen äquivalenten Anteil von Resten der Formel



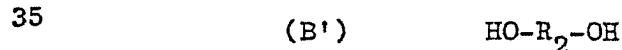
5 ersetzt sein, worin R_3 ein divalenter, gesättigter, aliphatischer, cycloaliphatischer oder araliphatischer Rest ist.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polyester, in denen für R_2 stehende gesättigte divalente aliphatische Reste 2 bis 10
 10 Kohlenstoffatome, divalente gesättigte cycloaliphatische Reste 6 bis 10 Kohlenstoffatome und divalente araliphatische Reste 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen, solche in denen für R_1 stehende divalente gesättigte aliphatische Reste 2 bis 8 Kohlenstoffatome, divalente gesättigte cyclo-
 15 aliphatische Reste 6 bis 8 Kohlenstoffatome und divalente aromatische Reste 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen und ferner solche, in denen gegebenfalls vorhandene für R_3 stehende divalente gesättigte aliphatische Reste 1 bis 10 Kohlenstoffatome, divalente cycloaliphatische Reste 6 bis 11
 20 Kohlenstoffatome, und divalente araliphatische Reste 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen.
 Bevorzugt sind für R_1 und R_1' aliphatische und insbesondere aromatische, für R_2 neben den in der Kette Sauerstoff enthaltenden Resten cycloaliphatische und insbesondere ali-
 25 phatische Reste.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyester kann in an sich bekannter Weise durch Kondensation von Dicarbon-
 30 säuren der Formel

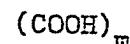
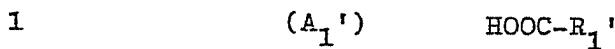


mit Diolen der Formel

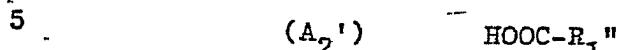


erfolgen, wobei während der Kondensation noch eine mehr als zweibasische Komponente

COOH



und eine einbasische Säure



und/oder ein Triol oder Polyol



OH



vorhanden sein kann. Die Symbole R₁, R₂, R₁', R₁", R₂', n und m haben dabei die oben angegebenen Bedeutungen.

15 Normalerweise wird bei der Herstellung der Polyester nicht nur je eine einzelne Ausgangssubstanz aus den Gruppen (A'), (A₁'), (A₂'), (B') und (B₁') eingesetzt sondern im Rahmen der angegebenen Definition zumindest aus den Gruppen (A') und (B') Mischungen mehrerer Substanzen.

20

Das Verhältnis von Di- und Polycarbonsäuren (A') und (A₁') zu Diol- bzw. Polyolkomponenten (B') und (B₁') kann zwischen 100 Mol% : 80 Mol% und 100 Mol% : 450 Mol% variiert werden. Im Falle eines Überschusses von Diolkomponente werden unmittel-

25 bar als Modifizierungsmittel geeignete Mischungen von Polyestern und an deren Aufbau beteiligten Diolen und Polyolen erhalten. Vorzugsweise wird so viel Di- und Polycarbonsäure eingesetzt und wird die Kondensation so weit getrieben, daß, bezogen auf die Gesamtmenge der Carbonsäuren (A' + A₁' + A₂'),

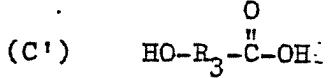
30 15 bis 60 Mol%, vorzugsweise 25 bis 50 Mol%,-COOM-Gruppen im erhaltenen Polyester vorhanden sind. Will man Polyester mit einem Anteil mehrwertiger Bausteine (A₁) bzw. (B₁) herstellen,

so wird ein Anteil an Tri- und Polycarbonsäuren (A₁') von bis zu 40 Mol%, vorzugsweise 20 bis 30 Mol%, und ein Anteil an

35 Tri- und Polyolen (B₁') von bis zu 50 Mol%, vorzugsweise 20 bis 35 Mol%, eingesetzt.

- 1 Zur Herstellung bevorzugter erfindungsgemäß einzusetzender Copolyester werden Diolkomponenten bzw. -Gemische (B') eingesetzt, bei denen R₂ sich im statistischen Mittel aus 40 bis 100 Mol%, insbesondere 60 bis 100 Mol%, der Reste
- 5 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- und/oder -CH₂-CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, 0 bis 50 Mol% aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Resten und in speziellen Fällen 0 bis 20 Mol%, insbesondere 0 bis 10 Mol%, Resten der Formel
- CH₂-CH₂-(O-C₂H₄)_p- mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 bis 2000 zusammensetzt.

Anstelle der Carbonsäuren können auch deren Anhydride oder Säurehalogenide eingesetzt werden. Bis zu 50 Mol% dieser Säurekomponenten können auch durch die entsprechenden Ester, 15 insbesondere solche mit leicht flüchtigen niederen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ersetzt werden. Bei der Herstellung der Polyester kann ein Anteil von bis zu 20 Mol%, vorzugsweise 5 bis 10 Mol%, der Komponenten (A' + B') durch einen äquivalenten Teil einer oder mehrer Hydroxycarbonsäuren 20 der Formel



ersetzt werden. Die Kondensation wird wie üblich bei erhöhter Temperatur von 100 bis 280°C, insbesondere 150 bis 230°C, vorzugsweise unter einer Atmosphäre eines inerten Gases, wie 25 z.B. Stickstoff oder Kohlendioxid, durchgeführt, wobei die flüchtigen Kondensationsprodukte (Wasser und/oder Alkohole) sowie, falls im Endprodukt nicht erwünscht, überschüssige Diolkomponenten abdestilliert werden. Es kann zweckmäßig sein, gegen Ende der Kondensation ein Vakuum von z.B. 10 bis 30 20 mbar oder gegebenenfalls darunter (0,5 mbar) anzulegen, um die flüchtigen Produkte weitgehend zu entfernen.

Bei der Polykondensation können alle zur Anwendung kommenden Komponenten von Anfang an der Polykondensationsreaktion unterworfen werden. also vorgelegt werden. Sie können aber auch in beliebiger Reihenfolge zeitlich abgestuft zugesetzt werden, so daß die zuerst zugesetzten Anteile schon Vorkondensate bilden können. Insbesondere verzweigend wirkende Komponenten setzt man zweckmäßigerweise erst später zu.

1 Die Polykondensation kann auch in einer oder in mehreren Stufen erfolgen, wobei beispielsweise die Nachsäuerung mittels Di- bzw. Tricarbonsäureanhydrid zum Polyhalbester als getrennte Stufe durchgeführt werden kann. Die Reaktion wird
5 durch Messung der Säurezahl verfolgt. Wasserlösliche, mit dem Aminoplastharz verträgliche Polyesterharze, die in Kombination mit dem Aminoplastharz eine ausreichende Lagerstabilität besitzen, werden insbesondere dann erhalten, wenn die Veresterung bei Säurezahlen zwischen 40 und 150, vorzugsweise
10 60 und 120, abgebrochen wird.

Die Polykondensation dauert normalerweise 3 bis 15 Stunden und wird so weit durchgeführt, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist. Es ist stets sorgfältig darauf zu achten, daß nicht durch eine zu weit geführte Kondensation
15 eine Vernetzung des Copolyesters eintritt, weil sonst die Produkte wasserunlöslich und für den erfindungsgemäßen Zweck ungeeignet werden.

20 Die Polykondensationsreaktion kann sowohl mit den üblichen Veresterungs- bzw. Umesterungskatalysatoren, wie z.B. Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphor- und phosphorige Säure, insbesondere Toluolsulfonsäure, Alkalialkoholaten, Titanalkoholaten, Manganacetat, Zinkacetat, etc. durchgeführt werden,
25 wie auch ganz ohne solche Katalysatoren.

Das Polyesterharz wird abschließend, vorzugsweise mit einem tertiären Amin, auf pH-Werte zwischen 6 und 8 eingestellt und gegebenenfalls mit Wasser oder einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel verdünnt. Geeignete tertiäre Amine sind solche, die neben Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 3 C-Atomen enthalten.
30

Genannt seien neben Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl- und Tributylamin Dimethyl- oder Diethylethanolamin, Methyl- oder
35 Ethyl-diethanolamin sowie Tris-(2'-hydroxylpropyl)- oder Tris-(3'-hydroxylpropyl)amin und Triethanolamin; besonders geeignet ist Dimethylethanolamin.

0068162

- 19 -

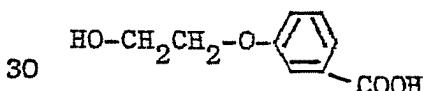
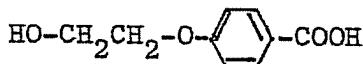
Ref. 3217

- 1 Die als Modifizierungsmittel einzusetzenden gemäß obigen Angaben hergestellten Polyester besitzen mittlere Molekulargewichte zwischen 300 und 1500, vorzugsweise zwischen 700 und 1200.
- 5 Als Beispiele für gesättigte aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Dicarbonsäuren, die zur Herstellung von erfindungsgemäß einzusetzenden Polyestern geeignet sind, seien genannt: Bernsteinsäure, Methylmalonsäure, Glutarsäure, Dimethylmalonsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Azelainsäure, Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, 1,2-Cyclohexan-dicarbonsäure, 1,3-Cyclohexan-dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexan-dicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Norbornandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Naphthalin-dicarbonsäure, 2,5-Naphthalin-dicarbonsäure, Diphenolsäure. Das Kohlenstoffgerüst der in Betracht kommenden Dicarbonsäuren kann auch durch Heteroatome wie Sauerstoff oder Schwefel oder Heterogruppen wie -SO_2^- unterbrochen sein. Beispiele hierfür sind Diglykolsäure, Thiodipropionsäure, 4,4'-Oxydibenzoesäure oder 4,4'-Sulfonyldibenzosäure. Bevorzugt werden Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebazinsäure, Cyclohexandicarbonsäure.
- 25 Die genannten Dicarbonsäuren können, wie bereits erwähnt, auch in Form ihrer Ester, Anhydride oder Säurehalogenide, eingesetzt werden. Als Ester kommen solche mit leicht abdestillierbaren Monoalkoholen, also vorzugsweise solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, aber auch Ester mit Diolen oder 30 Polyolen in Betracht.

- 1 Beispiele für geeignete, den Rest (B) liefernde Diole (B') sind:
 Äthylenglykol, Propandiol-1,2 und Propandiol-1,3, Butandiole,
 insbesondere Butandiol-1,4, Pentandiole, wie Pentandiol-1,5,
 Hexandiole, insbesondere Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Di-
 5 äthylenglykol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), Dipropylenglykol, Tri-
 äthylenglykol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), Tetraäthylene-
 glykol, Tripropylenglykol, Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht
 300 - 2000, Bis-(4-hydroxybutyl)-äther, 2-Methylenpropandiol-1,3, 2,4-Dimethyl-2-äthylhexan-diol-1,3, 2-Äthyl-
 10 2-butyl-propandiol-1,3, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, 2-Äthyl-
 2-isobutyl-propandiol-1,3, 2,2,4-Trimethyl-hexandiol-1,6,
 1,3-Dihydroxy-cyclohexan, 1,4-Dihydroxy-cyclohexan (Chinit),
 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(hydroxymethyl)-
 cyclohexan, 1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,4-Bis(hydroxy-
 15 methyl)benzol, 1,3-Bis(hydroxymethyl)benzol, 2,6-Bis(hydroxy-
 methyl)naphthalin.

Bevorzugte Diolkomponenten sind Glykole wie Ethylenglykol,
 Propylenglykol, Butandiole, Neopentylglykole, Hexandiole und
 insbesondere Etheralkohole wie Di- und Triethylenglykol.
 20

- Beispiele für geeignete den Rest (C) liefernde Hydroxycarbon-
 säuren (C') sind: Glykolsäure, Milchsäure, 3-Hydroxypropion-
 säure, 4-Hydroxybuttersäure, 5-Hydroxypentan-3-säure, Mandel-
 säure, 3-Hydroxymethyl-cyclohexan-carbonsäure, 4-Hydroxymethyl-
 25 cyclohexan-carbonsäure, 6-Hydroxymethyl-decalin-carbonsäure(-2),



- Geeignete Verbindungen (A_1'), welche die Gruppe (A_1) in das Copolyestermolekül einbauen sind beispielsweise: Trimellitsäure,
 Trimesinsäure, Hemimellitsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure,
 35 Pyromellitsäure, Aconitsäure, Tricarballylsäure, Zitronensäure,
 Apfelsäure, Weinsäure, Ethanetracarbonsäure, 1,2,3-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclo-

1 hexantricarbonsäure, Naphthalintricarbonsäure, Benzophenon-tetracarbonsäure sowie deren Anhydride und deren Ester, insbesondere Methylester. Bevorzugte Carbonsäuren dieser Gruppe sind Trimellith- und Pyromellithsäure und ihre Derivate.

5

Geeignete Verbindungen (B_1') sind zum Beispiel: Glycerin, Hexantriol, Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Dimethylolcyclohexan, wobei Pentaerythrit, Trimethylolethan und Trimethylolpropan bevorzugt sind.

Zur Einkondensation in erfindungsgemäß einzusetzende Polyester geeignete Monocarbonsäuren (A_2') sind beispielsweise: Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

15

Die Herstellung von dekorativ beschichteten Holzwerkstoffplatten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Aminoplaste erfolgt in an sich bekannter Weise so, daß die Papier- bzw. Gewebebahnen mit einem erfindungsgemäßen Aminoplasten getränkt und in 20 an sich bekannter Weise weiterverarbeitet wird. Die getränkten und getrockneten Papier- bzw. Gewebebahnen wird somit auf die vorbereitete Holzwerkstoffplatte unter Drucken von ca. 10 bis 100 bar bei Temperaturen von ca. 120 bis 180°C aufgepreßt.

25 Analog können beim Einsatz von mit Phenolharz imprägnierten Trägerbahnen anstelle der Holzwerkstoffplatten Schichtstoffe hergestellt werden, wobei Preßdrucke von ca. 50 bis 150 bar und Temperaturen von ca. 120 bis 180°C zur Anwendung kommen. Hinweise auf die Herstellung beschichteter Holzwerkstoffplatten und von Schichtstoffen finden sich in J.F. Blais loc.cit., Seiten 122 - 138; C.P. Vale, loc. cit., Seiten 209 - 214, und Ullmann, loc.cit., Seiten 417 - 418.

Die unter Verwendung erfindungsgemäßer Aminoplaste hergestellten 35 Schichtstoffe und vorzugsweise die beschichteten Holzwerkstoffe zeigen, auch bei Herstellung nach dem Kurztaktverfahren, einen sehr hohen gleichmäßigen Glanz, einwand-

- 1 freie Aushärtung und hohe Elastizität und erfüllen auch die übrigen an eine einwandfreie Oberfläche gestellten Forderungen. Die erfindungsgemäßen Aminoplaste sind lagerbeständig, d.h. die hervorragenden, bei der Verarbeitung der Aminoplaste
- 5 auftretenden Ergebnisse werden während der gesamten Lebenszeit des Harzes erzielt.

Die erfindungsgemäßen Aminoplaste eignen sich insbesondere als Kurztaktharze und sind darüber hinaus auch gegenüber Überhärtungen, wie sie in der Praxis z.B. durch verlängerte Pressenstandzeiten, erhöhte Preßtemperaturen und/oder erhöhte Härtermenge vorkommen können, weitgehend unempfindlich, und sie spalten bei der Verarbeitung nur geringe Mengen von Formaldehyd ab.

- 10
- 15 Die erreichte hohe Oberflächenelastizität der mit den erfindungsgemäßen Aminoplasten hergestellten Schichtstoffe und beschichteten Holzwerkstoffe ist z.B. dafür verantwortlich, daß bei der Prüfung auf Rißanfälligkeit gemäß DIN 53 799 vom Mai 1975, Ziffer 4.7.1 (Schichtstoffe), bzw. 4.7.3 (beschichtete Holzwerkstoffe), wobei die Proben 20 Stunden lang bei 80 °C gelagert werden, keine Risse auftreten. (Diese Bestimmung der Rißanfälligkeit wird nachstehend Temperung bzw. Temperprüfung genannt). Selbst bei einer Erhöhung der Temperatur auf 100 °C treten in den meisten Fällen noch keine Risse auf.
- 20
- 25 Sofern nicht anders erwähnt, sind in den Beispielen angegebene Prozente Gewichtsprozente; Temperaturangaben sind in °C gemacht.

1 Beispiel 1

- a) In einem 10 l-Rührkolben werden 3250 g 39 gew.%iger wässriger Formaldehyd, 300 g Methanol, 250 g Wasser und 200 g einer 40 gew.%igen wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Amidosulfonsäure, 5 g Dimethylethanolamin und 3100 g Melamin innerhalb vom 30 bis 40 Minuten auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,2 kondensiert (Dauer ca. 4 Stunden). Der pH-Wert der Lösung soll 10,0 ± 0,2 betragen.
- b) In einem 5 l-Vierhalsschliffkolben mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr für Stickstoff und absteigendem Kühler werden 1350 g Triglykol (9 Mol), 1224 g Pentaerythrit (8,8 Mol) und 2664 g Phthalsäureanhydrid (18 Mol) unter Durchleiten eines leichten Stickstoffstroms im Verlauf von ca. 1 Std. auf 180°C erhitzt. Unter ständigem Rühren wird nun im Verlauf von 5 Std. die Temperatur allmählich bis auf 200°C gesteigert, bis eine Säurezahl von 70 erreicht ist, wobei ca. 150 ml Destillat übergehen. Nach dem Abkühlen auf 90°C wird der Kolbeninhalt mit 1800 g Wasser verdünnt und mit 550 g Dimethylethanolamin neutralisiert, wobei 7,4 kg eines 75 %igen wässerigen Polyesterharzes mit einem pH-Wert von 6,6 (gemessen in einer Mischung aus 1 Teil 75 %igem Polyesterharz und 1 Teil 50 %igem wässerigen Ethanol) erhalten werden.
- c) Nach dem Abkühlen auf 30°C werden dem im Abschnitt a) dieses Beispiels hergestellten "Grundharz" 10 % des nach Abschnitt b) hergestellten wasserlöslichen Polyesterharzes als Modifizierungsmittel auf Grundharz fest gerechnet zugemischt und durch Wasserzusatz auf einen Festkörperanteil von 56 Gew.% eingestellt.

1.1. Zu dieser Harzlösung wurde 0,9 Gew.% Morpholinsalz der para-Toluolsulfonsäure als Härter (dieser Härter wird auch bei den folgenden Beispielen verwendet), bezogen auf Festharz, zugesetzt. In der mit Härter versetzten Tränkflotte wurde ein 80 g/m² schweres weißes Dekorpapier auf ein Endgewicht von ca. 190 g/m² imprägniert und auf einen Restfeuchtegehalt (VC-Wert)

- 1 von 5,5 bis 6,5 Gew.% (5 min./160°C) getrocknet.
(Die Angabe 5 min/160°C besagt, daß zur Bestimmung
des Restfeuchtegehaltes eine Probe 5 Minuten lang bei
160°C gelagert und aus dem dabei erlittenen Gewichts-
verlust der Restfeuchtegehalt berechnet wurde).
- 5
- 10 1.1.1. Ein Teil der Papiere wurde anschließend auf einer
Kurztaktpresse mit einem Druck von 18 bis 22 bar bei
einer Temperatur von 160°C auf Holzspanplatten auf-
gepreßt. Die Standzeit der Presse betrug 60 Sekunden.
Nach heißer Entformung zeigten die Oberflächen der Be-
schichtungen einen hervorragenden Hochglanz. Bei guter
Aushärtung ergaben sich nach einer Temperung von 20
Stunden bei 140°C im Wärmeschrank mit Luftumwälzung
keine Risse, woraus sich klar die ausgezeichnete Elas-
tizitätsreserve des erfindungsgemäßen Tränkharzes er-
gibt.
- 15
- 20 1.1.2. Ein Teil der imprägnierten Papiere wurde auf einer
Kurztaktpresse mit einem Druck von 18 bis 22 bar bei
einer Temperatur von 180°C und einer Standzeit von
2 Minuten auf Holzspanplatten aufgepreßt (Überhärtungs-
pressung). Die Oberflächen der Beschichtungen zeigten
bei gleichmäßigem Hochglanz und sehr hoher Aushärtung
keine Risse.
- 25
- 20 1.1.3. Ein Teil der imprägnierten Papiere wurde auf einer
Mehretagenpresse mit einem Druck von 18 bis 22 bar bei
einer Temperatur von 140°C auf Holzspanplatten aufge-
preßt. Die Standzeit der Presse betrug 10 Minuten.
Danach wurde auf eine Temperatur von 70 bis 80°C
zurückgekühl und entformt. Die Oberflächen der
beschichteten Holzspanplatten zeigten bei sehr guter
Aushärtung gleichmäßigen Hochglanz und nach einer
Temperung von 20 Stunden bei 80°C keine Risse.
- 30
- 35 1.2. Der Harzlösung des Beispiels 1 wurde 1,2 Gew.% Härter,
bezogen auf Festharz, zugesetzt. In der mit Härter ver-
setzten Tränkflotte wurde ein 80 g/m² schweres Papier

1 wie bei Beispiel 1.1 getränkt und getrocknet.
Die imprägnierten Papiere wurden gemäß Beispiel
1.1.2. verpreßt. Die Oberflächen der Papiere zeigten
5 bei gleichmäßigem Hochglanz und sehr hoher Aushärtung
keine Risse.

10 1.3. Die Harzlösung des Beispiels 1 wurde ohne Härterzu-
satz 21 Tage bei Raumtemperatur (20 bis 25°C) gela-
gert, danach mit 0,8 Gew.% Härter, bezogen auf Fest-
harz, versetzt. In dieser Lösung wurde gemäß Beispiel
1.1 ein 80 g/m² schweres, weißes Papier imprägniert
und wie Beispiel 1.1.2. verpreßt. Die Oberflächen der
Beschichtungen blieben bei sehr gutem Hochglanz und
sehr hoher Aushärtung rißfrei.

15 1.4. Vergleichsbeispiel
In das in Beispiel 1a) hergestellte Grundharz werden
5 Gew.%, bezogen auf Festharz, Methylenbisformamid
gemäß DOS 21 49 970 eingemischt und sonst wie in
Beispiel 1 verfahren. Zur erhaltenen Harzlösung wurde
20 0,9 Gew.% Härter, bezogen auf Festharz, zugesetzt. In
dieser Tränkflotte wurde ein 80 g schweres Papier
gemäß Beispiel 1.1. imprägniert, getrocknet und gemäß
Beispiel 1.1.2 verpreßt. Die Oberflächen der Beschich-
25 tungen zeigten bei sehr hoher Aushärtung keine Risse
und einen gleichmäßigen Glanz, der jedoch deutlich un-
ter dem Glanzgrad der nach Beispiel 1.1.2 hergestell-
ten Oberflächen lag. Die Harzlösung wurde ohne Härter-
zusatz 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert und wie
oben verarbeitet. Die Oberflächen der Beschichtungen
30 zeigten einzelne Risse über der ganzen Fläche.

1.5 Vergleichsbeispiel
35 Die Herstellung der Harzlösung gemäß Beispiel 1 wurde
mit der Abänderung wiederholt, daß das erfindungsge-
mäße Modifizierungsprodukt weggelassen wurde. Unter Ver-
wendung der so hergestellten Aminoharzlösung wurden
wie in Beispiel 1.1.2 Holzspanplatten beschichtet. Die

- 1 Oberflächen der beschichteten Spanplatten zeigen Rißbildungen über die ganze Fläche und deutliche Glanzstörungen.
- 5 Beispiel 2
- 10 a) Gemäß den Angaben in Beispiel 1a) wurde ein Grundharz hergestellt.
- b) In einem 5 l-Kolben, ausgestattet wie in Beispiel 1b) werden 1908 g Diglykol, 1705 g Phthalsäureanhydrid und 830 g Trimellithsäureanhydrid unter Durchleiten eines leichten Stickstoffstroms auf 180°C erhitzt und ca. 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, bis eine Säurezahl von 90 erreicht ist, wobei ca. 210 ml Destillat übergehen. Nach dem Abkühlen auf 90°C wird der Kolbeninhalt mit 540 g Wasser und 590 g Dimethylethanolamin versetzt, wobei 5,3 kg eines 75 %igen wässrigen Polyesterharzes mit einem pH-Wert von 6,6 (gemessen in einer Mischung aus 1 Teil 75 %igem Polyesterharz und 1 Teil 50 %igem wässrigen Ethanol) erhalten werden.
- 15 c) In das Grundharz gemäß Abschnitt a), werden 8 % des Modifizierungsmittels nach Abschnitt b) eingemischt (vorliegend auf festes Grundharz gerechnet). Alle sonstigen Reaktionsbedingungen werden konstant gehalten.
- 20 2.1 Der so hergestellten Harzlösung wurde 0,9 % Härter zugesetzt und weiter verarbeitet wie unter Beispiel 1.1.2. beschrieben. Die Oberflächen der so beschichteten Spanplatten zeigten einwandfreien Hochglanz und blieben im Restfeuchtebereich von 6 bis 7 Gew.% rissfrei.
- 25 2.2 Der Harzlösung wurde 0,4 % Härter zugesetzt und weiterverarbeitet gemäß Beispiel 1.1.3. Auch die so hergestellten dekorativ beschichteten Holzspanplatten zeigten bei sehr gutem Hochglanz und guter Aushärtung nach Temperung bei 20 Stunden bei 80°C keine Risse.
- 30
- 35

1 Beispiel 3

In das Grundharz gemäß Beispiel 1a) werden 145 g des in Beispiel 1b) beschriebenen Modifizierungsmittels (ca. 5 Gew.% vorliegend auf fest gerechnet) und 70 g Diethylenglykol einge-
5 mischt. Alle sonstigen Bedingungen des Beispiels 1 bleiben konstant.

Dieser Harzlösung wurde 0,4 % Härter, bezogen auf Festharz, zugesetzt und weiterverarbeitet gemäß Beispiel 1.1.3. Die Oberflächen der so beschichteten Holzspanplatten zeigen bei
10 guter Aushärtung hervorragenden Hochglanz und bleiben auch nach einer Temperung von 20 Stunden bei 80°C rißfrei.

Beispiel 4

380 g wässrige 39 gew.%ige Formaldehydlösung, 10 g Ethylen-
15 glykol, 20 g Methanol, 10 g Zucker und 6 g einer 40 gew.%igen Lösung des Natriumsalzes der Amidosulfonsäure werden durch Zusatz von 27%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,1 gestellt und unter Röhren 330 g Melamin zugegeben. Dieses Gemisch wird auf 90°C erhitzt und bis zu einer Wasserverdünn-
20 barkeit von 1 : 1,5 kondensiert. Nach Abkühlen auf 50°C werden 40 g des Modifizierungsproduktes gemäß Beispiel 1b) und 150 g Wasser zugegeben. Der Gehalt der Harzlösung an Modifizierungs-
mittel gemäß Beispiel 1b) beträgt 5,3 Gew.%, bezogen auf Festharz. Diese Harzlösung wird mit 0,4 % Härter, bezogen auf
25 Festharz, versetzt. In dieser Lösung wird ein 80 g/m² schweres Dekorpapier wie unter 1.1. imprägniert und gemäß 1.1.3. auf Holzspanplatten aufgepreßt. Die Oberflächen der so beschichteten Spanplatten zeigen bei guter Aushärtung gleichmäßigen Hochglanz und bleiben nach 20stündiger Temperung bei
30 80°C rißfrei.

Beispiel 5

36,0 kg wässrige 39 gew.%ige Formaldehydlösung, 2,7 kg Diethylenglykol, 1,0 kg Methanol, 2,2 kg Natriumsalz der Amidosulfonsäure, 3,7 kg Zucker und 15,0 kg Wasser werden auf einen pH-Wert von 10,1 mit Dimethylaminoethanol gestellt und 32 kg Melamin zugegeben. Dieses Gemisch wird bei 90°C auf eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0 kondensiert, auf 30°C abgekühlt und 5 kg Wasser zugefügt. Anschließend erfolgt die

1 Zugabe von 7,5 % Modifizierungsmittel gemäß Beispiel 1b) (vorliegend auf Festharz bezogen).

5.1. Dieser Harzlösung wurden 0,9 Gew.% Härter, bezogen auf Festharz, zugesetzt. In der so erhaltenen Harzlösung wird ein 80 g/m² schweres Papier gemäß I.1. imprägniert und mit dem imprägnierten Papier Holzspanplatten wie in I.1.2. beschichtet.

10 Die Oberflächen der beschichteten Platten bleiben bei sehr hohem Glanz und guter Aushärtung rißfrei.

5.2. Die Harzlösung von Beispiel 5 wurde mit 0,4 Gew.% Härter, bezogen auf Festharz, versetzt und gemäß Beispiel I.1.3. weiterverarbeitet.

15 Die Oberflächen der so beschichteten Holzspanplatten zeigen bei guter Aushärtung gleichmäßigen Hochglanz und bleiben nach 20stündiger Temperung bei 80°C rißfrei.

Beispiel 6

552 g 39 gew.%iger wässriger Formaldehyd, 540 g Melamin, 20 140 g Wasser, 30 g Diethylenglycol, 7 g Methanol, 15 g Caprolactam, 20 g 40 gew.%ige wässrige Na-Aminosulfonat-Lösung, 3 g Dimethylethanolamin werden innerhalb von 30 bis 40 Minuten auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,5 kondensiert (Dauer ca. 4 25 Stunden). Der pH-Wert der Lösung soll 10,0 ± 0,2 betragen. Nach dem Abkühlen auf 30°C kann das so erhaltene Grundharz mit den gemäß den Beispielen 1b), 2b oder 7 hergestellten Polyestern oder einem Polyester der Tabelle 1 zu einem erfundungsgemäß modifizierten Aminoplastharz gemischt werden, 30 das ebenfalls hochglänzende, selbst bei starker Aushärtung sehr elastische Oberflächen liefert, bei der Verarbeitung wenig Formaldehyd abspaltet und sehr gut lagerfähig ist.

Zu ähnlich guten Ergebnissen gelangt man, wenn man analog der 35 obigen Vorschrift 552 g 39 gew.%igen wässrigen Formaldehyd, 560 g Melamin, 170g Wasser, 30 g Diethylenglycol, 7 g Methanol, 15 g Caprolactam, 20 g 40 gew.%ige wässrige Na-Aminosulfonat-Lösung, 3 g Dimethylethanolamin auf eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,5 kondensiert oder

- 1 780g 39 gew.%igen wässrigen Formaldehyd, 850 g Melamin, 200 g Wasser, 60 g Diethylenglycol, 20 g Caprolactam, 10 g 40 gew.%ige wässrige Na-Aminosulfonat-Lösung, 3 g Dimethylethanolamin. auf eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,0 kondensiert und die 5 so erhaltenen Produkte als Grundharze einsetzt.

Beispiel 7

In einem 2 l-Vierhalsschliffkolben mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr für Stickstoff und absteigendem Kühler werden 350 g Diethylenglycol (= 3,3 Mol), 186,8 g Isophthalsäure 99 %ig (= 1,125 Mol) und 227,25 g Sebazinsäure (5,125 Mol) im Laufe einer Stunde unter Stickstoff auf 190°C geheizt, im Laufe einer zweiten Stunde bis 200° und dann noch 1 Stunde bei 200 - 205°C gehalten. Man erhält eine klare Lösung, und insgesamt etwa 62 g Wasser werden in der Vorlage aufgefangen. Die Schmelze kühlt man dann wieder bis 170°C ab, röhrt 144 g Zitronensäure (= 0,75 Mol) ein und hitzt nochmals solange auf 200°C, bis die Säurezahl 88 trägt (was etwa 1 Stunde dauert). Dabei destillieren nochmals ca. 35 g Wasser ab, und man erhält den verzweigten Polyester in Form von 790 g einer hellen Schmelze als Rückstand. Sein mittleres Molekulargewicht liegt bei 1010. Er wird mit 240 g destilliertem Wasser verdünnt und mit 99 g Dimethylethanolamin bis pH-7 neutralisiert. Ausbeute = 1129 g klare, helle, viskose 70%ige Lösung. Der so erhaltene Polyester liefert, mit den in den vorangehenden Beispielen beschriebenen Grundharzen kombiniert, erfindungsgemäße modifizierte Harze mit sehr guter Haltbarkeit und geringer Formaldehydabspaltung bei der Verarbeitung, die Überzüge von hervorragendem Hochglanz und sehr großer Elastizitätsreserve auch bei hoher Aushärtung sowohl in Mehretagenpressen als auch im Kurztaktverfahren herzustellen gestatten.

Ähnlich gute Ergebnisse werden bei Einsatz der in der folgenden Tabelle aufgeführten Polyester als erfindungsgemäße Modifizierungsmittel erhalten.

Der in der Spalte "Glanzzunahme" angegebene Wert bezieht sich auf den Vergleich des betreffenden erfindungsgemäßen Harzes mit einem handelsüblichen, mit Caprolactam/Diethylenglycol modifizierten Melaminharz.

0068162

- 30 -

Ref. 3217

T a b e l l e
Polyester als erfundsgemäße Modifizierungsmittel

Nr.	Dicarbonsäure-Komponenten Mol%	Diol-Komponenten Mol%	Säure- zahl Mol-%	Glanz- zunah- me [%]	Riß- prüfung 140°C	Kilton- test
1	Isophthalsäure. Sebazinsäure Trimellitsäureanhydrid	37,5 37,5 25	Diethylenglycol 110	96	1270	27 % einwand- frei
2	Isophthalsäure Phthalsäureanhydrid Pyromellithsäureanhydrid	40 40 20	Diethylenglycol 110	116	770	18 % einwand- frei
3	Isophthalsäure Phthalsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid	40 40 20	Diethylenglycol 110	89	780	21 % einwand- frei
4	Dimethylterephthalat Cyclohexandicarbonsäure- dimethylester Trimellitsäureanhydrid	37,5 37,5 25	Diethylenglycol 110	74	800	23 % einwand- frei
5	Phthalsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid	72,7 27,3	Diethylenglycol 30	91,9	890	24 % einwand- frei
			Ethylenglycol			

0068162

- 31 -

Ref. 3217

T a b e l l e
Polyester als erfindungsgemäße Modifizierungsmittel

Nr.	Dicarbonsäure-Komponenten Mol%	Diol-Komponenten Mol%	Säure- zahl Mol%	Glanz- zunah- me [%] mittleres Mol- Gewicht	Riß- prüfung 140°C	Kiton- test
6	Isophthalsäure Sebazinsäure	37,5 37,5 25	Diethylenglycol 110	88	1010	29 %
	Zitronensäure					einwand- frei
						2 - 3
7	Isophthalsäure Sebazinsäure	40 40 20	Diethylenglycol Hexandiol-(1,6) 15	90	1000	22 %
	Zitronensäure					einwand- frei
						2 - 3
8	Isophthalsäure Trimellitsäureanhydrid	72,7 27,3	Diethylenglycol 100	89,9	1030	18 %
						einwand- frei
9	Phthalsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid	72,7 27,3	Diethylenglycol Hexandiol-(1,6) 30	91,2	870	18 %
						einwand- frei
10	Phthalsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid	50 50	Diethylenglycol Trimethylolpropan 40	80	950	25 %
						einwand- frei
11	Isophthalsäure Trimellitsäureanhydrid	75 25	Diethylenglycol Glycerin 25	127	900	33 %
						einwand- frei
12	Isophthalsäure Terephthalsäure	90 10	Diethylenglycol Trimethylolethan 40	55	710	28 %
						einwand- frei
						2

Ref. 3217

- 32 -

T a b e l l e
Polyester als erfundungsgemäße Modifizierungsmittel

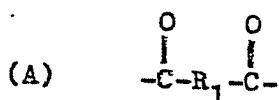
Nr.	Dicarbonsäure-Komponenten Mol%	Diol-Komponenten Mol%	Säurezahl Mol%	mittleres Mol-Gewicht [%]	Glanz- zunahme [%]	Riß- prüfung 140°C	Kitton- test
13	Isophthalsäure Trimellitsäureanhydrid	75 25	Diethylenglycol	110 70	105 93,7	870 840	26 % 10 %
14	Phthalsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid	72, 27, 3	Diethylenglycol Bis-hydroxymethyl-30 cyclohexan	70			einwandfrei einwandfrei
15	Phthalsäureanhydrid	100	Diethylenglycol Dipentaerythrithrit	60 30	75 90	800 1050	24 % 22 %
16	Isophthalsäure Sebazinsäure Trimellitsäureanhydrid	37,5 37,5 25	Diethylenglycol Triethylenglycol Ethylenglycol	40 40 30			einwandfrei einwandfrei
17	Isophthalsäure Trimellitsäureanhydrid Milchsäure	70 25 5	Diethylenglycol	105	102	850	20 % einwandfrei
18	Isophthalsäure Sebazinsäure Trimellitsäureanhydrid p-(β-Hydroxyethoxy)benzoësäure	35 25 20	Ethylenglycol Diethylenglycol Triethylenglycol	10 50 40	75 950	23 %	einwandfrei einwandfrei

1 P a t e n t a n s p r ü c h e

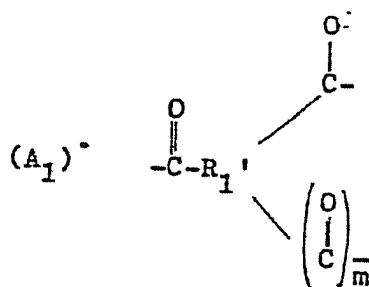
1. Modifizierter Aminoplast bestehend aus 60 bis 99,5 Gew.% eines zu maximal 10 % methylverätherten Aminoplasten, 0 bis 5 20 % bekannten Modifizierungsmitteln und 0,5 bis 40 Gew.% einer erfindungsgemäßen Modifizierungsmittels bestehend aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polyesters, hergestellt aus gesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren und zwei- oder 10 mehrwertigen Alkoholen und gegebenenfalls freien Di- oder Polyolen in einem solchen Verhältnis, daß, bezogen auf 1 Mol gegebenenfalls veresterter Carboxylgruppen, der Mischung 0,8 bis 4,5 Mole gegebenenfalls veresterte alkoholische -OH-Gruppen vorliegen.
- 15 2. Modifizierter Aminoplast gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 85 bis 97,5 Gew.% des Aminoplasten und 2,5 bis 15 Gew.% des erfindungsgemäßen Modifizierungsmittels besteht.
- 20 3. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aminoplast ein Melamin- und/oder Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat ist.
- 25 4. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Aminoplastbildner : Formaldehyd 1 : 1,3 bis 1 : 3 beträgt.
- 30 5. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Modifizierungsmittel eine Säurezahl von 15 bis 150, vorzugsweise 60 bis 120, hat.

- 1 6. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel enthaltene Polyester aufgebaut ist aus den Resten der folgenden Formeln:

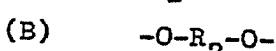
5



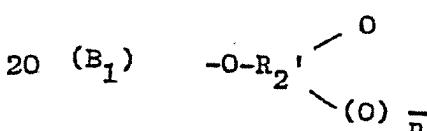
10



15



20



wobei bedeuten

R_1 : einen divalenten gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest,

m : die Zahl 1 oder 2, vorzugsweise 1,

R_1' : einen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, der bei $m = 1$ trivalent und bei $m = 2$ tetravalent ist,

R_1'' : einen einwertigen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest,

R_2 : einen divalenten Rest, der sich im statistischen Mittel aus 40 - 100 Mol% der Reste $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und/oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 0 - 50 Mol%, vorzugsweise 5 - 50 Mol%, aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Resten und gegebenenfalls 0 - 20 Mol% Resten der

Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_p-$ mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 - 2000 zusammensetzt,

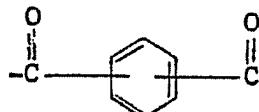
- 1 n : eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 oder 2,
R₂' : einen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, der bei n = 1 trivalent, bei n = 2 tetravalent und bei n = 3 pentavalent ist,
5 und daß der Polyester eine Säurezahl von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 120, aufweist.

7. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel
enthaltene Polyester, bezogen auf 100 Mol% der Reste
 $(A + A_1 + A_2)$, 80 bis 180 Mol% Reste $(B + B_1)$ enthält.

15 8. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel enthaltene Polyester, bezogen auf 100 Mol% der Reste ($A + A_1 + A_2$), bis zu 40 Mol% Reste (A_1) enthält.

9. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel
enthaltene Polyester, bezogen auf 100 Mol% der Reste
(B + B₁), bis zu 50 Mol% der Reste (B₁) enthält.

25 10. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 9
dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel ent-
haltene Polyester, bezogen auf 100 Mol % der Reste ($A + A_1 + A_2$),
mindestens 40 Mol % Reste der Formel



- enthält.

35 11. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel enthaltene Polyester bezogen auf 100 Mol% der Reste ($B + B_1$) mindestens 40 Mol % Reste der Formel $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$ und/oder $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$ enthält.

- 1 12. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Aminoplasten, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von 100 Gewichtsteilen des Produkts 60 bis 99,5 Gew.-Teilen eines zu maximal 10 % methylverätherten Aminoplasten vor,
- 5 während oder nach der Kondensation 0 bis 20 Gew.-Teile bekannter Modifizierungsmittel und 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines erfindungsgemäßen Modifizierungsmittels, bestehend aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polyesters, hergestellt aus gesättigten aliphatischen oder cycloali-
- 10 phatischen und/oder aromatischen Mono-, Di- oder Polycarbon-säuren und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und gegebenen-falls freien Di- oder Polyolen in einem solchen Verhältnis, daß, bezogen auf 1 Mol gegebenenfalls veresterter Carboxyl-gruppen, der Mischung 0,8 bis 4,5 Mole gegebenenfalls ver-esterte alkoholische -OH-Gruppen vorliegen, zumischt.
- 15 13. Verwendung des modifizierten Aminoplastharzes der Ansprüche I bis II zur Herstellung von beschichteten Holzwerkstoffen und Schichtpreßstoffen.

20

25

30

35